ческая механика дисперсных структур. Киев : Наук. думка, 1983, с. 137—146.
36. *Круглицкая В. Я., Ломтадзе О. Г., Коваленко О. К.* Исследование покрытий полиорганосилоксанов, наполненных клиноптилолитом.— В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. Киев : Наук. думка, 1983, с. 175.
37. *Влияние* степени наполнения клиноптилолитом на физико-механические свойства полиорганосилоксанов /.В. Я. Круглицкая, А. А. Пащенко, О. Г. Ломтадзе и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1984, № 4, с. 32—35.
38. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций.— М. : Химия, 1978.— 312 с.
39. *Пащенко А. А., Круглицкая В. Я.* Применение силиконов для гидрофобизации бетона и других строительных материалов.—В кн.: Строительные материалы и силикаты. Веймар, 1970, с. 154—155.
40. *Пащенко А. А., Круглицкая В. Я., Михайленко Л. А.* Коррозионная защита конструкций из алюминия.— В кн.: Коррозия и защита строительных конструкций. Дрезден, 1971, с. 8—9.
41. *Пащенко А. А., Круглицкая В. Я.* Применение кремнийорганических соединений для гидрофобизации бетона и других строительных материалов.— Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1971, вып. 3, с. 168—172.

Киев. политехн. ин-т

Получено 15.11.83

УДК 541.18

Н. И. ЖАРКИХ, Ю. Б. БОРКОВСКАЯ

ИОНОФОРЕЗ КОЛЛОИДОВ

Феноменологическая теория ионофореза. Известно, что коллоидные частицы приходят в движение под действием внешнего электрического поля (электрофорез) и внешнего перепада концентрации (диффузиофорез). В растворах электролитов приложение внешнего электрического поля всегда порождает электрический ток, т. е. потоки катионов и анионов, направленные навстречу друг другу; приложение внешнего перепада концентрации порождает диффузионный поток — потоки катионов и анионов, совпадающие по направлению. Естественно предположить, что потоки катионов и анионов и сами по себе могут приводить в движение коллоидную частицу (движение частиц под действием потока катионов будем называть катионофорезом, под действием потока анионов — анионофорезом; общий термин для этих явлений — ионофорез), а наблюдаемые на опыте электрофорез и диффузиофорез можно рассматривать как суммарные проявления ионофореза. Такое рассмотрение позволяет обнаружить интересные особенности этих электрокинетических явлений, которые трудно обнаружить при традиционном подходе; кроме того, явление ионофореза как новая разновидность электрокинетических явлений может оказаться полезным при исследовании двойного электрического слоя (ДС). Экспериментальное обнаружение ионофореза послужит не только логическим завершением системы электрокинетических явлений, но и будет доказательством справедливости теории этих явлений, поскольку с точки зрения теории ионофорез является следствием той же модели, что и электрофорез и диффузиофорез — модели диффузного двойного электрического слоя.

При классификации всего многообразия электрокинетических явлений в основу может быть положен интегральный или локальный принцип. При классификации по интегральному принципу в ее основу кладется внешняя термодинамическая сила, воздействующая на дисперсную систему; всякое движение частиц под действием внешнего электрического поля при этом мы называем электрофорезом, всякое движение под действием внешнего перепада концентрации — диффузиофорезом. При использовании локального принципа в основу классификации кладется термодинамическая сила, воздействующая непосредственно на ДС, безотносительно к тому, какое внешнее воздействие породило эту силу. С локальной точки зрения электрофорез, например, имеет место всегда, когда на ДС действует электрическое поле; если это поле есть следствие внешнего электрического поля, то такой «локальный» электрофорез совпадает с «интегральным»; но если причиной электрического поля является внешний перепад концентрации, как это имеет место при диффузиофорезе в несимметричном электролите или при значительной поляризации ДС, то явление, которое с интегральной точки зрения мы на-

зываем диффузиофорезом, с локальной точки зрения представляется как сумма диффузио- и электрофореза. Как видим, интегральные и локальные явления с одним и тем же названием могут не совпадать. Преимуществом ионофореза является то, что для него во многих важных случаях эти классификации совпадают: приложение к системе внешнего перепада химического потенциала ионов данного вида приводит к тому, что на ДС воздействует только поток подобных ионов. Чтобы придать количественную форму рассуждениям об ионофорезе и связать описывающие его кинетические коэффициенты с обычными электро- и диффузиофоретическими подвижностями, воспользуемся термодинамикой неравновесных процессов. Рассмотрим объем, содержащий много дисперсных частиц, но малый по сравнению с размерами облака частиц в целом. Рассматривая такой объем как элементарный источник энтропии («черный ящик»), выделим, следуя [1], следующие потоки и сопряженные с ними силы:

Потоки	Силы (градиенты величин)
объема I_V	давление P
электрического заряда I_E	электрический потенциал φ
электролита I_c	химический потенциал электролита μ_c
катионов I^+	катионов μ^+
анионов I^-	анионов μ^-

В приведенной системе величин из четырех последних потоков и сил только два независимы; в их качестве можно выбрать любую пару величин, так как

$$I_E = F(I^+ - I^-),$$
$$I_c = \frac{1}{2}(I^+ + I^-), \qquad (1)$$

$$\mu^\pm = \frac{\mu_c}{2} \pm F\varphi, \qquad (2)$$

где F — постоянная Фарадея (валентности ионов для простоты положим равными 1).

Если в качестве независимых выбрать потоки I_E и I_c, то система феноменологических уравнений переноса будет иметь вид

$$\begin{cases} I_V = -L_{11}\nabla P - L_{12}\nabla\varphi - L_{13}\nabla\mu_c; \\ I_E = -L_{21}\nabla P - L_{22}\nabla\varphi - L_{23}\nabla\mu_c; \\ I_c = -L_{31}\nabla P - L_{32}\nabla\varphi - L_{33}\nabla\mu_c; \\ L_{12} = L_{21}; \quad L_{13} = L_{31}; \quad L_{23} = L_{32}. \end{cases} \qquad (3)$$

Она характеризуется шестью независимыми кинетическими коэффициентами. В терминах системы уравнений (3) электрофорез определяется как относительная скорость движения частиц и жидкости, измеренная в условиях отсутствия внешних сил, действующих на частицы ($\nabla P = 0$), и макроскопического перепада концентрации ($\nabla\mu_c = 0$);

$$L_{12} = -\frac{IV}{\nabla\varphi}\Big/_{\nabla P=0,\ \nabla\mu_c=0}. \qquad (4)$$

Диффузиофорез аналогично определяется соотношением

$$L_{13} = -\frac{I_V}{\nabla\mu_c}\Big/_{\nabla P=0,\ \nabla\varphi=0}. \qquad (5)$$

Чтобы найти скорость электродиффузиофореза, пользуясь системой уравнений (3), необходимо записать первое из этих уравнений при отсутствии градиента давления:

$$I_V = -L_{12}\nabla\varphi - L_{13}\nabla\mu_c. \qquad (6)$$

Как видим, для расчета необходимо знать электрофоретическую подвижность L_{12} и диффузиофоретическую подвижность L_{13}.

Выберем теперь в качестве независимых потоки I^+ и I^-:

$$\begin{cases} I_V = -Z_{11}\nabla P - Z_{12}\nabla\mu^+ - Z_{13}\nabla\mu^-; \\ I^+ = -Z_{21}\nabla P - Z_{22}\nabla\mu^+ - Z_{23}\nabla\mu^-; \\ I^- = -Z_{31}\nabla P - Z_{32}\nabla\mu^+ - Z_{33}\nabla\mu^-; \\ Z_{12} = Z_{21}; \quad Z_{13} = Z_{31}; \quad Z_{32} = Z_{23}. \end{cases} \qquad (7)$$

Система уравнений (7) тоже характеризуется шестью независимыми кинетическими коэффициентами и, следовательно, несет ту же информацию о свойствах дисперсной системы, что и (3). В терминах системы уравнений (7) катионофорез определяется соотношением

$$Z_{12} = -\frac{I_V}{\nabla\mu^+}\Big/_{\nabla P=0,\ \nabla\mu^-=0}, \qquad (8)$$

анионофорез — соотношением

$$Z_{13} = -\frac{I_V}{\nabla\mu^-}\Big/_{\nabla P=0,\ \nabla\mu^+=0}. \qquad (9)$$

Аналогом уравнения (6) является уравнение

$$I_V = -Z_{12}\nabla\mu^+ - Z_{13}\nabla\mu^-, \qquad (10)$$

в соответствии с которым для расчета скорости электродиффузиофореза так-

же необходимо знать две величины: катионофоретическую подвижность Z_{12} и анионофоретическую подвижность Z_{13}. Поскольку уравнения (6) и (10) описывают одно и то же явление — электродиффузиофорез, между подвижностями Z_{12}, Z_{13} и Z_{12}, L_{13} должна быть связь. Чтобы установить ее, подставим в (10) выражения для $\mu^{\pm}$ (2):

$$I_V = -Z_{12}\left(\frac{1}{2}\nabla\mu_c + F\nabla\varphi\right) - Z_{13}\left(\frac{1}{2}\nabla\mu_c - F\nabla\varphi\right) = -F(Z_{12}-Z_{13})\nabla\varphi - \frac{Z_{12}+Z_{13}}{2}\nabla\mu_c. \quad (11)$$

Сопоставляя уравнения (6) и (11), видим, что

$$\begin{cases} L_{12} = F(Z_{12} - Z_{13}); \\ L_{13} = \dfrac{Z_{12}+Z_{13}}{2}. \end{cases} \quad (12)$$

Соотношения (12) позволяют выразить электро- и диффузиофоретические подвижности через ионофоретические. Обратные соотношения имеют вид

$$\begin{cases} L_{12} = \dfrac{1}{2}(2Z_{13} + Z_{12}/F); \\ L_{13} = \dfrac{1}{2}(2Z_{13} - Z_{12}/F). \end{cases} \quad (13)$$

Таким образом, пары величин (Z_{12}, Z_{13}) и (L_{12}, L_{13}) несут одинаковую информацию о кинетических свойствах ДС.

Локальные уравнения для ионофореза. Ионоосмотрические объемные силы. Универсальные термодинамические соотношения (13) позволяют свести задачу об ионофорезе к хорошо изученным задачам об электро- и диффузиофорезе, не детализируя механизм процесса. Однако ряд замечательных свойств коэффициентов Z_{12}, Z_{13} проще понять, если произвести независимо вычисление их. Для этого необходимо решить традиционную для теории электрокинетических явлений систему уравнений:

$$\begin{cases} \eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{v} + \nabla p + F(c^+ - c^-)\nabla\Phi = 0, \\ \mathrm{div}\,\mathbf{v} = 0, \\ \mathrm{div}(\mathbf{j}^{\pm} + c^{\pm}\mathbf{v}) = 0, \\ \Delta\Phi = -\dfrac{4\pi F}{\varepsilon}(c^+ - c^-), \end{cases} \quad (14)$$

где $\mathbf{j}^{\pm} = -D^{\pm}\nabla c^{\pm} \mp \frac{F}{RT}D^{\pm}c^{\pm}\nabla\Phi$.

Система уравнений (14) описывает распределение скорости v, давления p, концентраций ионов $c^{\pm}$ и электрического потенциала Φ (η — динамическая вязкость раствора, ε — его диэлектрическая проницаемость, $D^{\pm}$ — коэффициенты диффузии ионов), ее необходимо дополнить краевыми условиями, характер которых будет обсужден ниже.

Капитальное упрощение системы (14), нисколько не снижающее ее общности, можно осуществить, если обратить внимание на следующие обстоятельства: не всякая объемная сила порождает течение жидкости; не всякий перепад концентрации порождает диффузионный поток; не всякий перепад электрического потенциала порождает электромиграционный поток. Эти соображения особенно ясны в применении к состоянию равновесия ДС: объемная сила, обусловленная притяжением противоионов к поверхности, полностью компенсируется возникающим градиентом давления. Диффузионные потоки, обусловленные градиентами концентраций ионов, в состоянии равновесия полностью компенсируются электромиграционными потоками в поле ДС. Очевидно, что и при приложении к системе внешних воздействий (приводящих к неравновесным процессам) названные величины можно разбить на две части: квазиравновесную (не вызывающую потоков и соответственно производства энтропии) и потоковую. Правомочность такого разбиения не связана сама по себе с предположением о малости потоковых величин (потенциала, концентрации, объемной силы, давления) по сравнению с квазиравновесными. Основанием для такого разбиения является постулат о существовании локального равновесия — один из важнейших постулатов статистической физики, согласно которому, если система не находится в состоянии равновесия, то ее можно разбить на достаточно малые, но все еще макроскопические подсистемы, каждая из которых находится в состоянии равновесия, но параметры равновесия (интенсивные термодинамические величины) изменяются от одной подсистемы к другой. Установление равновесия в системе в целом есть следствие обмена экстенсивными величинами (массами компонентов, объемом, зарядом) между равновесными подсистемами. Иными словами, постулат локального равновесия утверждает, что

все термодинамические величины, относящиеся к подсистеме, связаны между собой такими же соотношениями, как если бы она находилась в состоянии полного равновесия. Из такой формулировки постулата видно, что он широко используется при выводе системы уравнений (14): например, связь химического потенциала с концентрацией ионов представляется в уравнении Нернста — Планка такой же, как для идеального раствора в состоянии равновесия. Все полевые величины, определяемые уравнениями (14), относятся именно к равновесной подсистеме, малой по сравнению с размерами системы в целом (в данном случае — с размерами коллоидной частицы), но содержащей много молекул воды и ионов. Равновесность подсистемы тесно связана с возможностью ее макроскопического, полевого описания: если бы подсистема не находилась в состоянии равновесия, ее нельзя было бы описать посредством задания немногих параметров, фигурирующих в (14), так как для ее описания потребовалось бы знание неравновесных функций распределения.

Установить условия существования локального равновесия можно только путем решения уравнений физической кинетики (уравнений для неравновесных функций распределения), макроскопическим приближением которых является система (14). Исследование этого вопроса показало, что локальное равновесие имеет место во всех случаях, кроме распространения ударных волн, электрического пробоя и тому подобных экстремальных ситуаций [2]. Таким образом, использование принципа локального равновесия для упрощения системы (14) является просто логическим завершением его применения для вывода этой системы.

Количественное оформление идеи потоковых величин выглядит следующим образом. Представим электрический потенциал в виде суммы:

$$\Phi = \varphi_1 + \varphi_2, \qquad (15)$$

где φ_1 — потоковая часть, φ_2 — квазиравновесная. Тогда локальные концентрации ионов $c^{\pm}$ будут связаны с квазиравновесным потенциалом таким же соотношением, что и в равновесии, т. е. формулой Больцмана:

$$c^{\pm} = c_2(r)\exp\left(\mp\frac{F\varphi_2}{RT}\right), \qquad (16)$$

где $c_2(r)$ — потоковая концентрация электролита. Физический смысл величин $c_2(r)$ и φ_2 — это концентрация электролита и электрический потенциал в термостате, который находится в состоянии равновесия с данной подсистемой (постулат локального равновесия утверждает, что такой термостат существует).

Соотношения (15), (16) вводят вместо трех прежних полей c^+, c^-, Φ три новых поля c_2, φ_1, φ_2. Подставляя их в последние три уравнения системы (14), получаем

$$\operatorname{div}[\exp(\mp\tilde{\varphi}_2)(-D^{\pm}\nabla c_2 \mp D^{\pm}c_2\nabla\tilde{\varphi}_1 + c_2\mathbf{v})] = 0,$$
$$\nabla\tilde{\varphi}_2 = -\frac{8\pi F^2 c_2}{\varepsilon RT}\operatorname{sh}\tilde{\varphi}_2 - \Delta\tilde{\varphi}_1, \qquad (17)$$

где $\tilde{\varphi} = \frac{F\varphi}{RT}$ — безразмерный потенциал. Если интересоваться только откликом системы на слабые внешние воздействия, который можно считать линейным (именно этот линейный отклик описывается уравнениями (3), (7)), то можно считать перепады потоковой концентрации малыми:

$$c_2(r) = c_0(1 + \tilde{c}_1(r)), \quad |\tilde{c}_1(r)| \ll 1, \qquad (18)$$

где $\tilde{c}_1$ — безразмерная потоковая концентрация, c_0 — концентрация, с которой система находится в равновесии. Кроме того, в этом случае квазиравновесный потенциал тоже можно представить в виде суммы

$$\tilde{\varphi}_2 = \tilde{\varphi}_{eq} + \tilde{\varphi}_p; \quad |\tilde{\varphi}_p| \ll 1, \qquad (19)$$

где $\tilde{\varphi}_{eq}$ — равновесный потенциал (не зависящий от внешних воздействий на систему), $\tilde{\varphi}_p$ — квазиравновесный поляризационный потенциал. Разлагая систему уравнений (17) в ряд по малым величинам (18), (19), получаем в нулевом приближении уравнение Пуассона—Больцмана для равновесного состояния ДС:

$$\Delta\tilde{\varphi}_{eq} = -\varkappa^2\operatorname{sh}\tilde{\varphi}_{eq}, \qquad (20)$$

где $\varkappa = \left(\frac{8\pi F^2 c_0}{\varepsilon RT}\right)^{1/2}$ — обратный дебаевский радиус. первом приближении получаем

$$\begin{cases} \operatorname{div}[\exp(\mp\tilde{\varphi}_{eq})(-D^{\pm}\nabla\tilde{c}_1 \mp D^{\pm}\nabla\tilde{\varphi}_1 + \\ \qquad + \nabla)] = 0, \qquad (21) \\ \Delta\tilde{\varphi}_p = -\varkappa^2\tilde{\varphi}_p - \varkappa^2\tilde{c}_1 \operatorname{sh}\tilde{\varphi}_{eq} - \Delta\varphi_1. \end{cases}$$
(22)

Условия малости величин (18), (19) не являются условиями применимости локального равновесия. Как уже было сказано выше, эти условия, в принципе, невозможно получить, оставаясь в рамках системы (14). Скорость установления локального равновесия определяется величиной токов обмена (или, в более общем случае, скоростью обмена энергией между различными степенями свободы подсистемы), т. е. в конечном итоге интенсивностью теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. Локальное равновесие будет иметь место, если интенсивность поляризующих систему потоков будет мала по сравнению с величиной тока обмена в подсистеме (так как величина последнего тем больше, чем меньше размер подсистемы, нарушить локальное равновесие в малой подсистеме труднее, чем в большой). Величина же токов обмена отнюдь не равна парциальным диффузионным и миграционным потокам в поле ДС, поскольку даже за пределами ДС, где эти парциальные потоки равны нулю, токи обмена не равны нулю. Следовательно, условия (18), (19) необходимы только для получения последовательных приближений типа (20)—(22) и не определяют пределов применимости соотношений (15)—(17).

Замечательным свойством системы уравнений (21), (22) является то, что потоковые величины выражаются только через равновесный потенциал ДС $\tilde{\varphi}_{eq}$, нахождение которого, в свою очередь, как видно из определяющего его уравнения (20), является независимой задачей. Следовательно, для вычисления кинетических коэффициентов нет необходимости решать уравнение (22) для квазиравновесного поляризационного потенциала. Таким образом, использование принципа локального равновесия позволило произвести расщепление полной системы уравнений (14) и исключить уравнение Пуассона—Больцмана из полной системы уравнений при исследовании линейных неравновесных электроповерхностных явлений, именно с решением этого уравнения были связаны основные затруднения в теории поляризации ДС Овербека, Вирсема, Духина—Шилова [1]. Использование принципа локального равновесия позволяет резко упростить математический аппарат этих теорий, отнюдь не поступаясь общностью конечных результатов.

Уравнение (22) может быть использовано для проверки постфактум справедливости предположений (18), (19); его необходимо также решать на первом этапе расчета нелинейных неравновесных электроповерхностных явлений (нелинейная электропроводность, нелинейный электрофорез и т. д.).

Перейдем к исключению квазиравновесных величин из уравнений Стокса, для чего подставим выражения (15), (16) в первое уравнение (14):

$$\eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{v} + \nabla p = -F(c^+ - c^-)\nabla\Phi =$$

$$= 2Fc_2\operatorname{sh}\tilde{\varphi}_2\nabla\varphi_1 + 2Fc_2\operatorname{sh}\tilde{\varphi}_2\nabla\varphi_2 = \qquad (23)$$

$$= 2Fc_2\operatorname{sh}\tilde{\varphi}_2\nabla\varphi_1 + 2RTc_2\nabla(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2 - 1) =$$

$$= 2Fc_2\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2\nabla\varphi_1 + \nabla(2RTc_2(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2 - 1)) -$$

$$- 2RT(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2 - 1)\nabla c_2.$$

Представив полное локальное давление в виде суммы потоковой p_1 и квазиравновесной p_2 частей

$$p = p_1 + p_2; \quad p_2 = 2RTc_2(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2 - 1), \qquad (24)$$

преобразуем (23) к виду

$$\eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{v} - \nabla p_1 + \mathbf{f}_1 = 0, \qquad (25)$$

где $\mathbf{f}_1 = -2RT(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_2 - 1)\nabla c_2 + 2RTc_2 \times \operatorname{sh}\tilde{\varphi}_2\nabla\tilde{\varphi}_1$ — потоковая объемная сила. С использованием (18), (19) это выражение приобретает вид

$$\mathbf{f}_1 = -\pi_0[(\operatorname{ch}\tilde{\varphi}_{eq} - 1)\nabla\tilde{c}_1 - \operatorname{sh}\tilde{\varphi}_{eq}\nabla\varphi_1], \qquad (26)$$

где $\pi_0 = 2RTc_0$. Формула (26) имеет еще два равносильных представления:

$$\mathbf{f}_1 = -\frac{\pi_0}{2}[(\tilde{\gamma}_0^+ + \tilde{\gamma}_0^-)\nabla\tilde{c}_1 + (\tilde{\gamma}_0^+ - \tilde{\gamma}_0^-)\nabla\tilde{\varphi}_1], \qquad (27)$$

$$\mathbf{f}_1 = -\frac{\pi}{2}[\tilde{\gamma}_0^+ \nabla\tilde{\mu}_1^+ + \tilde{\gamma}_0^- \nabla\tilde{\mu}_1^-], \qquad (28)$$

где $\tilde{\gamma}_0^{\pm} = [\exp(\mp\tilde{\varphi}_{eq}) - 1]$ локальные равновесные избытки концентраций ионов

в ДС; $\tilde{\mu}_1^{\pm} = \tilde{c}_1 \pm \tilde{\varphi}_1$ — безразмерные потоковые химические потенциалы ионов.

В формуле (27) первый член описывает силу, возникающую в ДС под действием перепада концентрации — это капиллярно-осмотическая («диффузионная») сила; второй член связан с градиентом электрического поля — это электроосмотическая (или просто электрическая) сила. В (28) первый член описывает силу, возникающую в пределах ДС под действием градиента химического потенциала катионов (катионоосмотическая сила), второй — анионоосмотическую силу. Таким образом, применение принципа локального равновесия позволило разделить полную электрическую объемную силу, фигурировавшую в (14), на члены, ответственные за движение под действием градиентов электрического и химического потенциалов (электрохимических потенциалов ионов).

В чем физический смысл «диффузионных сил» (27), (28)? По сравнению с электрической силой, действующей на ионы ДС, он непонятен: электрическая сила, действующая на отдельный ион, за счет сил трения полностью передается жидкости; но при диффузии никакая сила на отдельный ион не действует, а перемещается он за счет теплового движения. Однако необходимо помнить, что мы анализируем не полную систему уравнений, описывающую все движения молекул и ионов, в том числе и тепловые (это есть система кинетических уравнений для функций распределения), а некоторое осреднение этой системы (осреднение по тепловым и флуктационным движениям подсистемы, к которым уравнения (14) и принцип локального равновесия явно неприменимы). Результаты этого осреднения проявляются, с одной стороны, в появлении в (14) коэффициентов вязкости и диффузии, с другой — в разбиении всех межмолекулярных взаимодействий на короткодействующие (приводящие к несжимаемости жидкости и возникновению давления) и дальнодействующие (кулоновские, порождающие самосогласованный квазиравновесный потенциал). Макроскопическое описание диффузии посредством уравнений Нернста—Планка нивелирует качественное различие диффузионного и миграционного движений отдельного иона, выявляя их общее макроскопическое следствие — направленный поток ионов. В потоковой формулировке этих уравнений (21) градиенты потенциала и концентрации входят равноправно, поэтому макроскопически (т. е. в рамках системы уравнений (14)) диффузионный поток можно объяснять как результат действия средней «диффузионной» силы, направленной против градиента концентрации. Следовательно, и в объемную силу, действующую на жидкость, электрическая и «диффузионная» силы, приложенные к ионам, должны входить равноправно.

Итак, система уравнений (14) может быть записана в двух равноправных формах — с использованием потоковых потенциала и концентрации:

$$\begin{cases} \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v} + \nabla p_1 + \frac{\pi_0}{2} [(\tilde{\gamma}_0^+ + \tilde{\gamma}_0^-) \nabla \tilde{c}_1 + \\ + (\tilde{\gamma}_0^+ - \tilde{\gamma}_0^-) \nabla \tilde{\varphi}_1] = 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \\ \operatorname{div} [\exp(\mp \tilde{\varphi}_{eq}) (-D^{\pm} \nabla \tilde{c}_1 \mp \\ \mp D^{\pm} \nabla \tilde{\varphi}_1 + \mathbf{v})] = 0 \end{cases} \quad (29)$$

и с использованием потоковых химических потенциалов ионов:

$$\begin{cases} \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v} - \nabla p_1 + \frac{\pi_0}{2} [\tilde{\gamma}_0^+ \nabla \tilde{\mu}_1^+ + \\ + \tilde{\gamma}_0^- \nabla \tilde{\mu}_1^-] = 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \\ \operatorname{div} [\exp(\mp \tilde{\varphi}_{eq}) (-D^{\pm} \nabla \tilde{\mu}_1^{\pm} + \mathbf{v})] = 0. \end{cases} \quad (30)$$

Систему (29) удобнее использовать для получения кинетических коэффициентов (3); систему (30) — для получения кинетических коэффициентов (7). Замечательным свойством уравнений (30) является почти полное расщепление уравнений для отдельных ионов — они связаны только через скорость жидкости в конвективном члене в уравнении Нернста — Планка. Если этот конвективный член, описывающий взаимное увлечение ионов посредством конвекции, несуществен, то потоки ионов становятся вполне независимыми, и задача о движении частицы в сколь угодно сложной комбинации внешних полей полностью сводится к суперпозиции движений в отдельных полях. В частности, сколько бы ни было сортов ионов в системе и какие бы перепады электрического потенциала и концентраций их ни задавались, суммарное движение частицы всег-

да будет представляться как сумма ионофоретических движений. Такое расщепление приносит не только большую выгоду при расчетах, но и упрощает качественную картину многих электрокинетических явлений.

Краевые условия для локальных полей. Для того чтобы завершить исключение квазиравновесных величин из алгоритма вычисления кинетических коэффициентов, необходимо сформулировать краевые условия для уравнений (29), (30) таким образом, чтобы потоковые и квазиравновесные величины не смешивались. Это возможно в силу следующих соображений. Системы уравнений (29), (30) однородны, поэтому нетривиальное решение может быть получено только при наложении граничных условий, отражающих воздействие на дисперсную систему некоторых внешних сил. Если эти воздействия таковы, что не порождают неравновесных процессов (например, дисперсия имеет вид диафрагмы из дисперсных частиц, а все интенсивные термодинамические величины по обе стороны диафрагмы одинаковы), то все потоковые величины в этом случае должны быть равны нулю. Это возможно только в том случае, если искомые краевые условия однородны как по локальным потоковым величинам, так и по макроскопическим термодинамическим силам (потокам). В частности, для линейных неравновесных задач краевые условия должны быть линейны по указанным величинам, т. е. значения потоковых величин на поверхности, ограничивающей дисперсную систему, должны быть пропорциональны соответствующим макроскопическим величинам (коэффициенты пропорциональности могут быть функциями равновесных величин). Следовательно, потоковые и квазиравновесные величины не могут входить в краевые условия как равноправные и симметричные.

Это относится не только к краевым условиям, задаваемым на внешней границе, но и к условиям, задаваемым на поверхности дисперсной частицы S. Здесь для нахождения потоковых величин достаточно задать условия прилипания для скорости и условия непрерывности потоков ионов и потоковых химических потенциалов:

$$\mathbf{v}|_s = 0;$$
$$j_n^{\pm}|_{s+0} = j_s^{\pm}|_{s-0}; \qquad (31)$$
$$\tilde{\mu}^{\pm}|_{s+0} = \tilde{\mu}^{\pm}|_{s-0}.$$

В частном случае непроницаемой для ионов частицы потоки ионов внутри частицы равны нулю, и (31) сводится к следующему:

$$\mathbf{v}|_s = 0; \qquad (32)$$
$$j_n^{\pm}|_s = 0.$$

Для определения равновесного потенциала ДС на поверхности частицы также необходимо задать некоторое краевое условие, отражающее специфику формирования ДС, например условие постоянства заряда или потенциала поверхности частицы. Краевые условия для потоковых величин, однако, не зависят от вида этого последнего краевого условия; следовательно, электрокинетические явления определяются только квазиравновесным потенциалом и не зависят от того, каким краевым условиям он удовлетворяет (это справедливо в предположении, что выполнены условия (18), (19)). В частности, скорость диффузиофореза не зависит от того, постоянный заряд у частицы или постоянный потенциал. В связи с этим предлагаемое иногда для объяснения причин диффузиофореза в электролитах рассуждение о том, что в поле переменной концентрации изменяется толщина ДС и скачок потенциала в нем, следовательно, возникает тангенциальное электрическое поле, которое движет частицу, несправедливо, поскольку указанный скачок потенциала может меняться только в случае непостоянства потенциала поверхности, а линейные электрокинетические эффекты не могут зависеть от этого обстоятельства. Аналогично не может зависеть распределение потоковых величин от значений диэлектрических проницаемостей частицы и среды, поскольку эти величины не входят в определение потоков в (31) или (32) (в предположении стационарности процесса).

Ионоосмотическое скольжение. Простейшей задачей теории ионофореза является расчет течения над плоской поверхностью. Поскольку уравнения гидродинамики в их потоковой формулировке (29), (30) симметричны относительно всех объемных сил, подобная симметрия должна распространяться и на качественное объяснение механизма того или иного форетического движения, и на математический аппарат теории. Пусть над плоской поверхностью имеется градиент химического потенциала, например, катионов. На жидкость

в пределах ДС при этом действует тангенциальная «диффузионная» сила, направленная в сторону уменьшения химического потенциала в случае положительной адсорбции катионов ДС (т. е. когда они являются противоионами, а поверхность заряжена отрицательно) или в сторону увеличения его при отрицательной адсорбции (когда катионы — коионы, а потенциал поверхности положителен). Иными словами, «диффузионная сила» направлена по направлению диффузионного потока в случае положительной адсорбции и против диффузионного потока — в случае отрицательной (это утверждение относится в равной степени к растворенным неэлектролитам и отдельным ионным компонентам растворов электролитов).

Сила, приложенная к жидкости, порождает ионоосмос в случае, если поверхность, несущая фиксированный заряд, закреплена. Если же дисперсная фаза свободна, должен происходить ионофорез, для объяснения которого необходимо указать, какая сила при этом приложена непосредственно к частице. Существование такой силы, аналогичной электрической силе, приложенной к фиксированным зарядам поверхности при электрофорезе, несомненно в силу симметрии ионо- и электрофореза. Чтобы понять ее природу, необходимо рассмотреть физические процессы в диффузном адсорбционном слое (частным случаем последнего является двойной электрический слой). Тот факт, что концентрация растворенного вещества у поверхности не равна объемной (то есть что имеет место адсорбция), свидетельствует о том, что на молекулы растворенного вещества со стороны поверхности действует некоторая сила (для определенности — сила притяжения, приводящая к положительной адсорбции). Потенциал этой силы является адсорбционным потенциалом и если он медленно убывает по мере удаления от поверхности, то адсорбционный слой будет иметь диффузное строение. При этом молекулы, находящиеся от поверхности на расстояниях, превышающих толщину монослоя, испытывают притяжение к поверхности — на них действует адсорбционная сила (градиент адсорбционного потенциала). При этом необходимо заметить, что и на поверхность адсорбента (по третьему закону Ньютона) действует точно такая же сила, т. е. не только молекулы притягиваются к поверхности адсорбента, но и адсорбент притягивается к растворенным молекулам. Если с одной стороны от частицы адсорбента растворенных молекул больше, чем с другой, то к частице адсорбента будет приложена суммарная сила, направленная в сторону большей концентрации растворенного вещества, которая и является причиной диффузиофоретического движения частицы в сторону большей концентрации растворенного вещества (напомним, что адсорбцию полагали положительной; в случае отрицательной адсорбции диффузиофорез направлен в сторону меньшей концентрации). Такова причина диффузиофореза

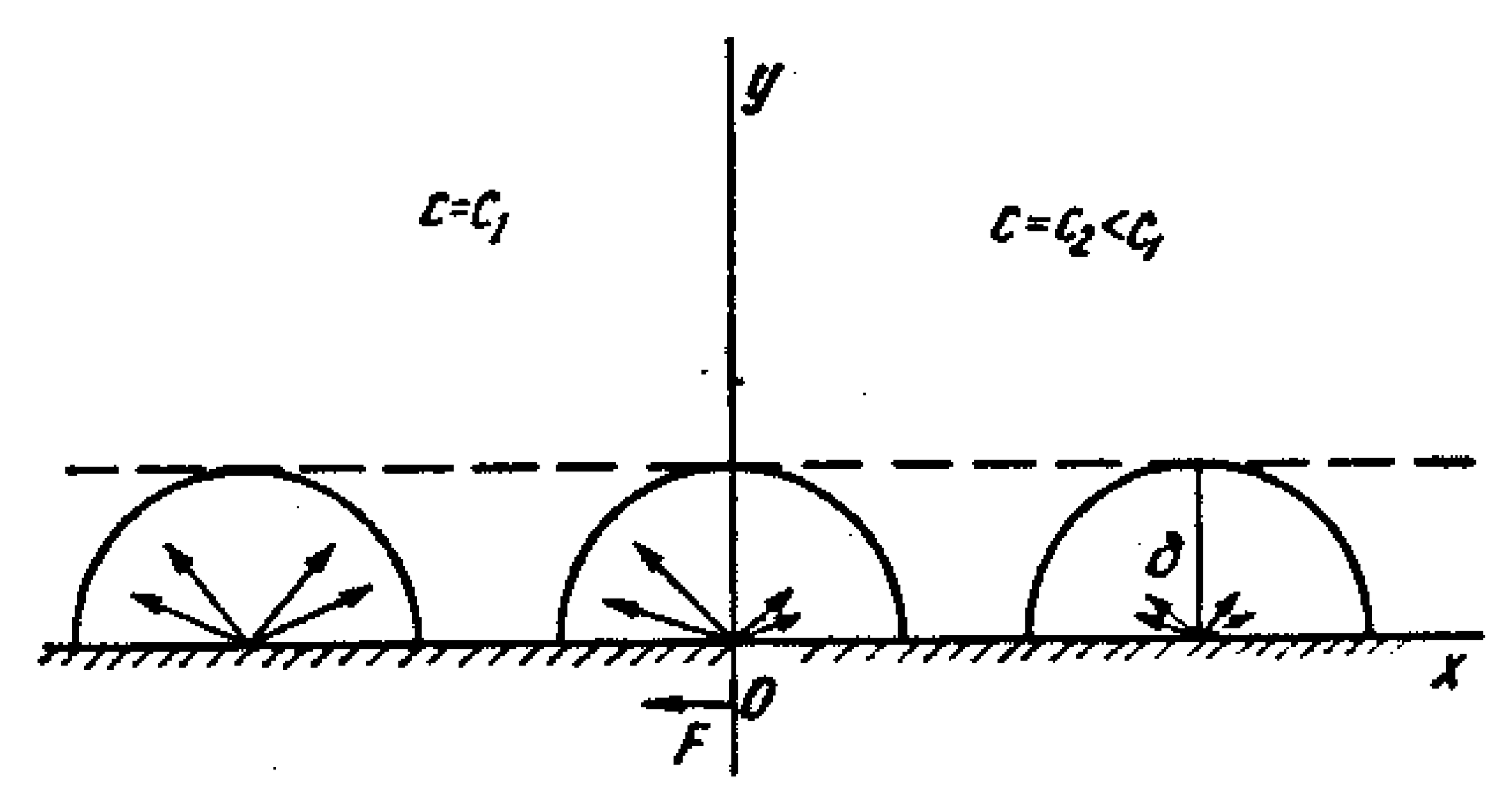


Рис. 1. Тангенциальная сила, действующая на плоскую поверхность со стороны диффузного адсорбционного слоя при наличии перепада концентрации.

в растворах неэлектролитов. Ионофоретический подход к теории электрокинетических явлений, как уже отмечалось выше, упрощает дело, поскольку раствор электролита при этом во многих отношениях может рассматриваться как смесь двух невзаимодействующих растворенных веществ, из которых одно (противоионы) адсорбируется положительно, а другое (коионы) — отрицательно, в результате чего картина ионофореза полностью совпадает с описанной выше картиной диффузиофореза в растворах неэлектролитов.

Если над плоской поверхностью имеется перепад концентрации, то к ней тоже приложена тангенциальная сила, происхождение которой легко понять из рис. 1. Пусть слева от плоскости $x = 0$ концентрация равняется C_1, а справа — $C_2 < C_1$. Тогда на элемент поверхности, находящийся от границы $x = 0$ достаточно далеко (на расстоянии, превышающем радиус действия адсорбционных сил), слева и справа действуют равные по величине силы притяжения к адсорбированным молекулам, поскольку концентрации их слева и справа равны. На элемент поверхности, находящийся вблизи границы $x = 0$, действует

суммарная сила, направленная в сторону большей концентрации, поскольку слева растворенных молекул больше, чем справа, и притягивают они поверхность к себе сильнее. Если от рассмотрения ситуации со скачкообразным профилем концентрации перейти к ситуации с плавным ее изменением, можно убедиться, что к каждой точке поверхности, где градиент концентрации не равен нулю, приложена тангенциальная сила, которая и движет частицу.

Чтобы количественно охарактеризовать ионоосмотическое скольжение, зададим над плоской поверхностью постоянный градиент химического потенциала катионов и равный нулю градиент химического потенциала анионов:

$$\nabla\mu^{+} = \text{const}; \qquad \nabla\mu^{-} = 0. \qquad (33)$$

Давление над плоской поверхностью постоянно, поскольку в противном случае (при наличии тангенциального градиента давления) скорость жидкости будет неограниченно возрастать по мере удаления от поверхности (парадокс Стокса). Поэтому за пределами ДС скорость жидкости постоянна. Чтобы найти ее величину, надо проинтегрировать уравнение Стокса из (30)

$$\eta \frac{d^2 v_z}{dx^2} = \frac{\pi_0}{2} \tilde{\gamma}_0^{+} \nabla\tilde{\mu}_1^{+} \qquad (34)$$

с краевыми условиями

$$v_z|_{x=0} = 0, \qquad \left.\frac{dv_z}{dx}\right|_{x\to\infty} = 0. \qquad (35)$$

Решение задачи (34), (35) дается формулой

$$v_z(x) = -\frac{\pi_0}{2\eta}\int_0^{\infty} \tilde{\gamma}_0^{+}\nabla\tilde{\mu}_1^{+} y\,dy + \frac{\pi_0}{2\eta}\int_x^{\infty} \tilde{\gamma}_0^{+}\nabla\tilde{\mu}_1^{+}(y-x)\,dy,$$

откуда следует, что скорость ионоосмотического скольжения, равная скорости жидкости на большом расстоянии от плоскости, выражается формулой

$$v_{i0}^{+} = v_z|_{x=\infty} = -\frac{\pi_0}{2\eta}\frac{\nabla\mu^{+}}{RT}\Gamma_1^{+}, \quad (36)$$

где $\Gamma_1^{\pm} = \int_0^{\infty} \tilde{\gamma}_0^{\pm} x\,dx = \frac{4}{\varkappa^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\mp\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]$ — момент ДС; $\tilde{\zeta}$ — безразмерный потенциал поверхности. Поскольку катионы и анионы входят в (30) симметрично, выражение (36) для катионоосмотического скольжения нетрудно обобщить:

$$v_{i0}^{\pm} = -\frac{\pi_0}{2\eta}\frac{\nabla\mu^{\pm}}{RT}\Gamma_1^{\pm} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\mp\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]\nabla\mu^{\pm}. \quad (37)$$

Формулы (37) для ионоосмотического скольжения являются полными аналогами формул для электро- и капиллярноосмотических скольжений [1].

Формулы Смолуховского для ионофореза. Основываясь на выражении для скорости ионоосмотического скольжения (37), можно получить выражение для скорости ионофореза частицы произвольной формы при помощи метода, тождественного методу вывода формулы Смолуховского для электрофореза. Предположим, что двойной слой частицы тонкий:

$$\varkappa a \gg 1, \qquad (38)$$

где a — характерный размер частицы. В этом случае на внешней поверхности ДС нормальная скорость жидкости равна нулю, а тангенциальная скорость связана с тангенциальным градиентом потокового химического потенциала формулой (37). Если частица непроницаема для ионов данного сорта и не обладает заметной поверхностной проводимостью, то нормальный градиент потокового химического потенциала на поверхности ДС равен нулю в силу (32). Поскольку за пределами ДС равны нулю как объемная сила, так и градиент давления, течение там при ионофорезе потенциально и удовлетворяет тому же уравнению, что и поток ионов. Поскольку краевые условия для этих полей также одинаковы, поля скорости и градиента химического потенциала подобны и связь между ними выражается формулой (37) не только на внешней границе ДС, но и везде за его пределами. Следовательно, кинетические коэффициенты ионофореза выражаются формулами

$$Z_{12} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]; \quad (39)$$

$$Z_{13} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]. \quad (40)$$

Формулы (39), (40) описывают ионофорез единичной частицы с тонким ДС при произвольной форме последней; если же скорость ионофореза относить не к градиенту химического потенциала, а к потоку ионов данного сорта, то соответствующие формулы

$$\left.\frac{I_\varepsilon}{I^+}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu^-=0}} = \frac{Z_{12}}{Z_{22}} = -\frac{\varepsilon}{2\pi\eta D^+ c_0}\times$$

$$\times\left(\frac{RT}{F}\right)^2 \ln\left[\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] = \text{inv},$$

(41)

$$\left.\frac{I_\varepsilon}{I^-}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu^+=0}} = \frac{L_{13}}{L_{33}} = -\frac{\varepsilon}{2\pi\eta D^- c_0}\left(\frac{RT}{F}\right)^2\times$$

$$\times\ln\left[\frac{1+\exp(\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] = \text{inv}$$

будут описывать ионофорез в суспензии с произвольным количеством дисперсных частиц — точно так же, как не зависит и от геометрии дисперсной системы отношение скорости электроосмоса к электрическому току в режиме Смолуховского:

$$\left.\frac{I_\varepsilon}{I_E}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu_c=0}} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \text{inv}. \qquad (42)$$

Если подставить формулы (39), (40) в (12), получим выражения для электро- и диффузиофоретических подвижностей:

$$L_{12} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta},$$

$$L_{13} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\text{ch}\left(\frac{\tilde{\zeta}}{4}\right), \qquad (43)$$

совпадающие, как и следовало ожидать, с полученными ранее Смолуховским, Дерягиным и Духиным выражениями [1, 3].

Графики зависимости ионофоретических подвижностей от $\tilde{\zeta}$-потенциала приведены на рис. 2. Противоионофоретическая подвижность возрастает с ростом $\tilde{\zeta}$ — потенциала, а коионофоретическая достигает некоторого максимального значения, равного

$$Z_{12} = +\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln 2 = 2{,}616\times$$

$$\times 10^{-16}\,(\text{м}^2\cdot\text{к моль})/(\text{Дж}\cdot\text{с}) \qquad (44)$$

(численное значение приведено для воды при комнатной температуре). Разная зависимость от $\tilde{\zeta}$-потенциала обусловлена тем, что положительная адсорбция противоионов неограниченно растет с ростом $\tilde{\zeta}$, а вместе с ней растет и момент ДС; отрицательная же адсорбция коионов ограничена по абсолютной величине, так как коионов в пределах ДС не может быть меньше нуля. Следовательно, ограничены по своей величине и коионоосмотическая «диффузионная сила», и соответствующий момент ДС.

Сопоставление (39), (40) и (43) позволяет легко понять, почему диффузиофорез частиц с тонким неполяризованным ДС всегда направлен в сторону большей концентрации электролита. Диффузиофорез, как отмечалось выше, может быть представлен как сумма катионо- и анионофореза, величина же последних при отсутствии поляризации ДС всецело определяется величинами соответствующих адсорбций. Адсорбция противоионов положительна и превышает по абсолютной величине отрицательную адсорбцию коионов на величину, пропорциональную $\tilde{\zeta}^2$ (при малых $\tilde{\zeta}$). Следовательно, противоионофорез в этом случае превышает коионофорез; притяжение к противоионам превышает отталкивание от коионов, и суммарная сила направлена в сторону большей концентрации электролита.

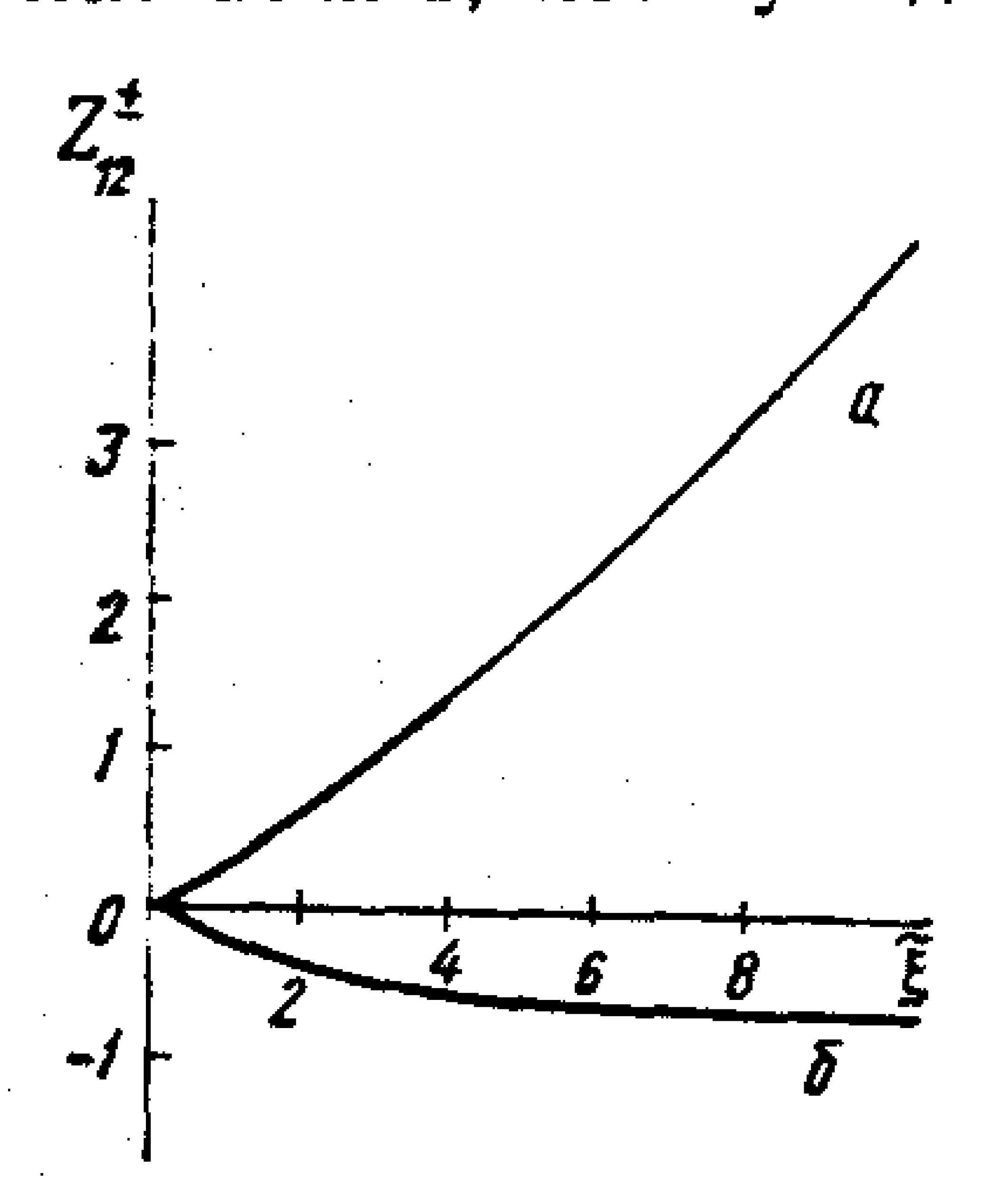


Рис. 2. Зависимость противоионофоретической L_{12}^+ (*а*) и коионофоретической L_{12}^- (*б*) подвижностей от $\tilde{\zeta}$-потенциала при отсутствии поляризации ДС.

Изложенные рассуждения относятся к случаю, когда в дисперсной системе действует перепад концентрации электролита, но отсутствует электрическое поле (напомним, что это есть условие определения диффузиофоретической подвижности L_{13} [3]). При этом градиенты химических потенциалов ионов рав-

ны друг другу, но потоки ионов, вообще говоря, не равны между собой (равны только для симметричного электролита). Часто, однако, приходится сталкиваться со случаем, когда диффузиофорез наблюдается не в условиях отсутствия электрического поля, а в условиях отсутствия электрического тока. При этом равны друг другу потоки

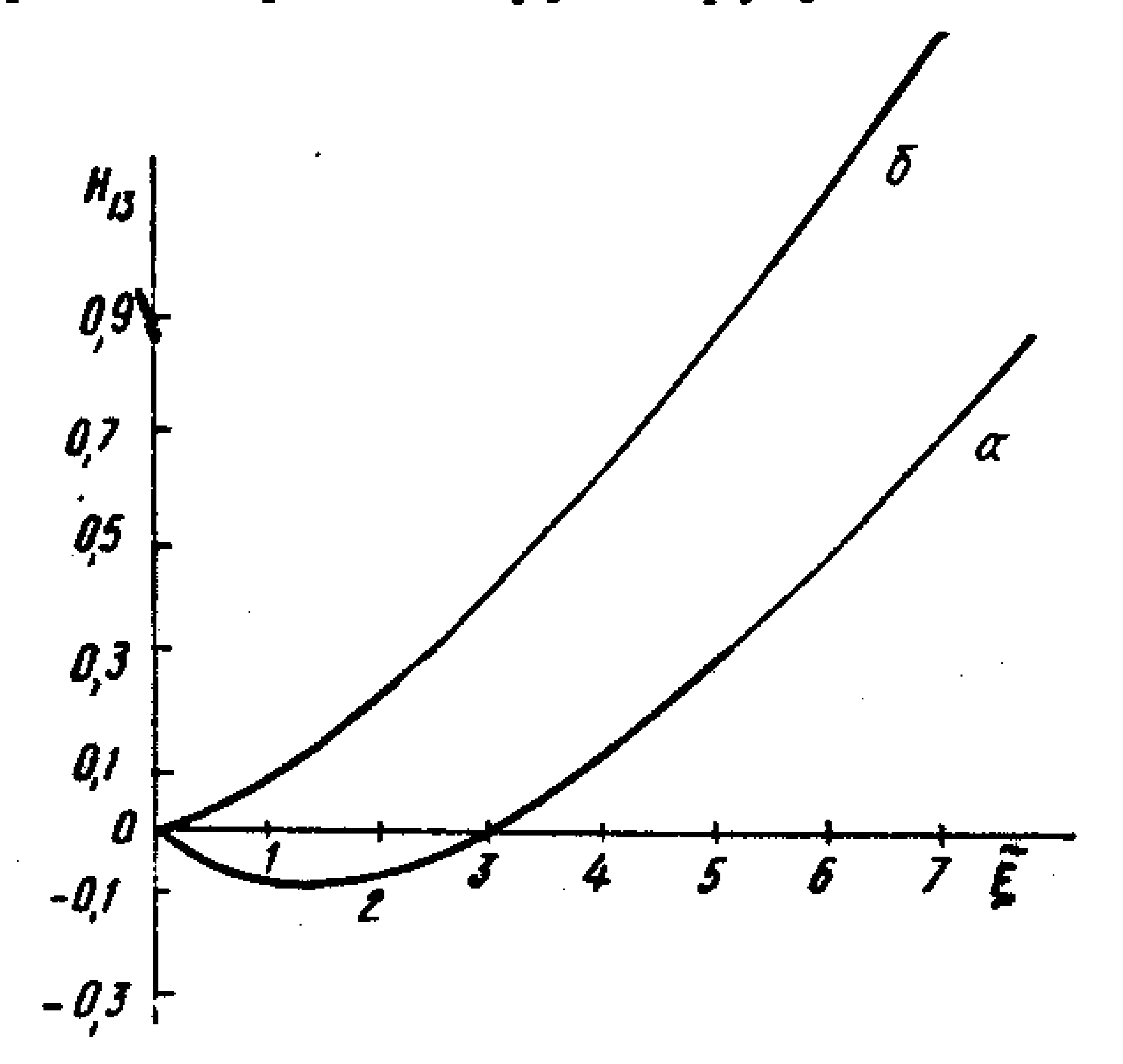


Рис. 3. Зависимость диффузиофоретической подвижности от ζ-потенциала (электрический ток и поляризация ДС отсутствуют):

а — подвижность противоионов больше ($D^+=2D^-$), б — подвижность коионов больше ($D^-=2D^+$).

ионов, но не равны градиенты химических потенциалов (разность этих градиентов пропорциональна диффузионному потенциалу). Как изменится при этом диффузиофорез? Ионофоретическая трактовка позволяет легко ответить на этот вопрос. Поскольку потоки ионов равны, градиент потокового химического потенциала более подвижного иона должен быть меньше, чем менее подвижного. Соответственно «диффузионная сила», обусловленная менее подвижными ионами, будет больше той, которая имела место при отсутствии поля; если эти менее подвижные ионы являются противоионами, суммарный эффект возрастет (рис. 3, *а*); если менее подвижными являются коионы, суммарный эффект уменьшится и даже может поменять знак (рис. 3, *б*). Таким образом, диффузионный потенциал может поменять знак диффузиофоретической подвижности только в том случае, если более подвижными ионами являются противоионы.

Пределы применимости формул Смолуховского. Влияние поляризации тонкого двойного слоя на ионофорез. Выполнения одного только неравенства (38) недостаточно для того, чтобы формулы Смолуховского (39), (40) были справедливы. По аналогии с условиями применимости формул (43) можно ожидать, что они справедливы при следующих предположениях.

Во-первых, должно быть мало число Пекле для частицы:

$$\mathrm{Pe} = \frac{I_V a}{D^{\pm}} \ll 1. \qquad (45)$$

Это условие обеспечивает малость конвективных потоков ионов, обусловленных движением частицы, по сравнению с диффузионными потоками. При этом можно считать, что распределение потокового химического потенциала вокруг движущейся частицы такое же, как и вокруг неподвижной, что необходимо для подобия диффузионного и гидродинамического полей. Характерная скорость ионофореза — 1 мкм/с, для частиц с размером 1 мкм и типичного коэффициента диффузии 10^{-5} см²/с число Пекле $\mathrm{Pe} = \dfrac{10^{-6}\ \text{м/с} \cdot 10^{-6}\ \text{м}}{10^{-9}\ \text{м}^2/\text{с}} = 10^{-3}$, так что условие (45) выполняется с большой точностью.

Во-вторых, должен быть мал критерий поляризации ДС:

$$\mathrm{Rel} = \frac{2\,(\mathrm{ch}\,(\tilde{\zeta}/2) - 1)}{\varkappa a} = \frac{\varkappa^{\sigma}}{Ka} = \frac{K_1}{K} \ll 1, \qquad (46)$$

где первое равенство выражает поляризацию диффузной части ДС, второе — поляризацию, связанную с поверхностной проводимостью $\varkappa^{\sigma}$ (вне зависимости от конкретных ее причин), третье — поляризацию, обусловленную униполярной объемной проводимостью частицы K_1 (например, частицы ионита); K — электропроводность раствора. При нарушении неравенства (46) подобие полей нарушается из-за затекания электрического тока или потока ионов в ДС, при этом нормальный поток на внешней границе ДС уже не равен нулю.

В-третьих, движение жидкости в пределах ДС при ионофорезе также поляризует ДС и вызывает некоторое перераспределение потоковых химических потенциалов, что, в свою очередь, влияет на скорость ионофореза (в теории электрофореза этот эффект был назван «электроосмотической поправкой» [1]).

Чтобы учесть влияние второго и третьего факторов, необходимо построить тео-

рию ионофореза с учетом поляризации ДС. Поскольку поляризация ДС весьма чувствительна к геометрии частицы, для расчета необходимо задаться конкретной формой частицы (мы зададимся сферической). Не рассматривая детально математический аппарат теории поляризации, подробно изложенный в [4], отметим ее основной результат: за пределами ДС потоковые поля удовлетворяют уравнениям (30), в которых члены, связанные с ДС, опущены; все влияние ДС на потоки отражается посредством краевых условий:

$$-\frac{\partial \mu_1^\pm}{\partial r} = \frac{1}{\alpha \sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\Theta}\sin\Theta I_s^\pm,$$

$$v_r = 0,$$

$$v_\theta = -\frac{\varepsilon}{8\pi\eta}\left(\frac{RT}{F}\right)^2 (\varkappa a)^2 \times \left[\tilde{\Gamma}_1^+\frac{\partial\mu_1^+}{\partial\Theta} + \tilde{\Gamma}_1^-\frac{\partial\tilde{\mu}_1^-}{\partial\Theta}\right], \qquad (47)$$

где $I_s^\pm$ — безразмерные избыточные поверхностные токи ионов,

$$I_s^\pm = -\tilde{\Gamma}_0^\pm\frac{\partial\tilde{\mu}_1^\pm}{\partial\Theta} + \frac{1}{D}\left[\tilde{\Gamma}_1^\pm a^3\frac{\partial^2 v_\Theta}{\partial r^2} - \frac{\varepsilon}{8\pi\eta}\left(\frac{RT}{F}\right)^2\left(W_1^\pm\frac{\partial\tilde{\mu}_1^+}{\partial\Theta} + W_2^\pm\frac{\partial\mu_1^-}{\partial\Theta}\right)\right]. \qquad (48)$$

В формуле (48) первый член выражает поверхностные потоки диффузионного происхождения, второй — конвективный перенос ионов в ДС, в последнем члене в (48) перемена знака распространяется только на коэффициенты $W^\pm$: $W_1^\pm$ всегда умножается на $\nabla\mu_1^+$, $W_2^\pm$ — на $\nabla\mu_1^-$. Коэффициенты $\tilde{\Gamma}_0^\pm$, $\tilde{\Gamma}_1^\pm$, $W_1^\pm$ и $W_2^\pm$ являются некоторыми интегралами, содержащими функции равновесного потенциала ДС, которые для случая равных валентностей ионов выражаются через элементарные функции:

$$\tilde{\Gamma}_0^\pm = \int_0^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm dx = \int_0^\infty (\exp(\mp z^\pm\varphi_{eq}) - 1)\,dx = \frac{2}{\varkappa a}[\exp(\mp\tilde{\zeta}/2) - 1];$$

$$\tilde{\Gamma}_1^\pm = \frac{\Gamma_1^\pm}{a^2}\int_0^\infty x\tilde{\gamma}_0^\pm dx = \int_0^\infty x(\exp(\mp z^\pm\varphi_{eq}) - 1)\,dx = \frac{4}{(\varkappa a)^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\mp\tilde{\zeta}/2)}{2}\right];$$

$$W_1^\pm = \int_0^\infty \gamma_0^\pm dx\int_x^\infty (y-x)\tilde{\gamma}_0^\pm(y)\,dy = \int_0^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm\Gamma_1^+(x)\,dx;$$

$$W_1^+ = \frac{4}{(\varkappa a)^3}\left[\left(1+\exp\left(-\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right)\right)\times \ln(1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)) - 2\ln 2 + (1+\ln 2)(1-\exp(-\tilde{\zeta}/2))\right];$$

$$W_1^- = \frac{4}{(\varkappa a)^3}\left[\frac{\tilde{\zeta}}{2}\exp\left(-\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right) + \left(1+\exp\left(-\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right)\right)\ln\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right];$$

$$W_2^\pm = \int_0^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm dx\int_x^\infty (y-x)\tilde{\gamma}_0(y)\,dy = \int_x^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm\Gamma_1^-(x)\,dx;$$

$$W_2^- = \frac{4}{(\varkappa a)^3}\left[\left(1+\exp\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right)\ln\left(1+\exp\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right) - 2\ln 2 + (1+\ln 2)(1-\exp(\tilde{\zeta}/2))\right];$$

$$W_2^+ = \frac{4}{(\varkappa a)^3}\left[-\frac{\tilde{\zeta}}{2}\exp\frac{\tilde{\zeta}}{2} + \left(1+\exp\frac{\zeta}{2}\right)\ln\frac{1+\exp\frac{\tilde{\zeta}}{2}}{2}\right].$$

Первое из краевых условий (47) является потоковой формулировкой интегрального краевого условия теории поляризации тонкого ДС, которое выражает растекание нормального объемного потока ионов по поверхности частицы; второе и третье условия есть условия ионоосмотического скольжения, рассмотренные ранее. Решение задачи об ионофорезе сферической частицы на основе краевых условий (47) приводит к следующему ответу:

$$Z_{13} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]\times \frac{1}{\left(1+\tilde{\Gamma}_0^- + \frac{3}{4}m(\varkappa a)^2 W_2^-\right)}, \qquad (49)$$

$$Z_{1,2} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2} \ln\left[\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] \times \frac{1}{\left(1+\tilde{\Gamma}_0^+ + \frac{3}{4} m (\varkappa a)^2 W_1^+\right)},$$

где $m = \frac{\varepsilon}{6\pi\eta D}\left(\frac{RT}{F}\right)^2$ — безразмерный критерий, характеризующий ионоосмотические поправки. Типичное значение $m \approx 0{,}2$.

Последний сомножитель в формулах (49), которым они отличаются от формул Смолуховского (39), (40), учитывает поляризацию ДС (члены с $\tilde{\Gamma}_0^\pm$) и ионоосмотические поправки (члены с $W_{1,2}^+$). Легко видеть, что для коионов оба эти вклада малы: $|\tilde{\Gamma}_0^\mp| \sim \frac{2}{\varkappa a}$; $|W_{1,2}^\mp| \approx \frac{4(1-\ln 2)}{\varkappa a} \approx \frac{1{,}22}{\varkappa a}$, поэтому для коионофореза всегда остаются в силе формулы (39), (40). Для противоионов важен учет поляризации. Если частицы заряжены положительно, для них противоионофорез выражается первой из формул (49). Из (49) и выражений для $\tilde{\Gamma}_0^\mp$ и $W_{1,2}^\mp$ видно, что вклады поляризации ДС и ионоосмотических поправок в общий эффект имеют один и тот же порядок: $O\left(\frac{e^{\tilde{\zeta}/2}}{\varkappa a}\right) \sim O$ (Rel). Пренебречь вкладом конвективных поправок можно только тогда, когда часть диффузной обкладки ДС гидродинамически неподвижна. Тогда в определение $\tilde{\Gamma}_0^\pm$ войдет полный скачок потенциала в ДС Ψ_δ, а в определение $\tilde{\Gamma}_1^\pm$ и $W_{1,2}^\mp$ — скачок потенциала в гидродинамически подвижной части ДС ζ. Если $|\tilde{\zeta}| \leqslant \frac{|\tilde{\Psi}_\delta|}{3}$, можно пренебречь конвективными поправками:

$$L_{13} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2} \ln\left[\frac{1+\exp(\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] \times \frac{1}{1+\frac{2}{\varkappa a}\exp\left(\frac{\tilde{\Psi}_\delta}{2}-1\right)}. \quad (50)$$

Итак, доказано, что поляризация ДС и ионоосмотические поправки существенно влияют только на противоионофорез; для коионофореза эти эффекты несущественны. В этом состоит весьма важное отличие ионофореза от электро- и диффузиофореза, которые при высоких Rel в равной мере осложнены поляризацией ДС. В связи с этим возникает вопрос: является ли коионофорез в поляризационном режиме геометрически независимым? Случайно это совпадение с формулой Смолуховского или закономерно (в последнем случае для коионофореза справедливы чрезвычайно важные формулы (41), выражающие независимость эффекта от геометрии системы)?

Отклонение от формулы Смолуховского для электрофореза, обусловленное поляризацией ДС, можно пояснить следующим образом. По мере роста ζ-потенциала адсорбция противоионов в ДС быстро увеличивается, электропроводность его за счет этого возрастает. При приложении внешнего электрического поля значительная часть тока начинает затекать в ДС, в результате чего нарушается подобие краевых условий для электрического и гидродинамического полей, что и приводит к уменьшению скорости электроосмотического скольжения, поскольку снижается тангенциальное электрическое поле в ДС. В этих рассуждениях следует обратить внимание на то, что электропроводность ДС отличается по своему характеру от таковой за пределами ДС: она униполярна, так как обусловлена одними только противоионами. Следовательно, при ионофорезе затекают в ДС одни только противоионы, что приводит к снижению тангенциального градиента потокового химического потенциала для них и к падению скорости противоионофореза. Коионы по-прежнему обтекают ДС, так как адсорбция их отрицательна и проводимость по коионам области ДС не только не повышена, но даже снижена по сравнению с объемной. Поэтому при коионофорезе условие подобия полей не нарушается, а следовательно, и формулы (41) для него не зависят от геометрии при любых Rel.

Зависимость противоионофоретической подвижности от ζ-потенциала при учете поляризации ДС качественно отличается от случая отсутствия поляризации (рис. 4). По мере роста ζ подвижность сначала растет за счет роста скорости скольжения, а потом начинает падать за счет снижения движущей силы ионофореза — тангенциального градиента химического потенциала противоионов в пределах ДС. При достаточно высоких ζ (точнее, достаточно высоких $\varkappa^\sigma$ или Rel), противоионофорез обращается в нуль. Максимум противоионо-

форетической подвижности зависит от $\varkappa a$: по мере роста $\varkappa a$ он растет и смещается в область более высоких ζ; для грубой оценки можно считать, что поляризация ДС несущественна вплоть до максимума противоионофоретической подвижности, и при помощи этого критерия разделить всю область значений ζ — $\varkappa a$ на две части: ту, где поляризация не важна (область 1 на рис. 5), и ту, где поляризация важна (область 2).

Такая зависимость противоионофореза от ζ-потенциала позволяет весьма наглядно объяснить многие закономерности электрокинетических явлений. Во-первых, максимум на кривой зависимости электрофоретической подвижности от ζ-потенциала есть результат суммирования коионофоретической подвижности, монотонно растущей с ζ (см. рис. 2), и противоионофоретической, имеющей максимум. Во-вторых, совпадение электро- и диффузиофоретических подвижностей при высоких ζ (с точностью до множителя $1/F$) есть следствие отсутствия при таких ζ противоионофореза: все движение частицы при этом целиком обусловлено коионофорезом, а различие есть только в причине, порождающей поток коионов: в одном случае это электрическое поле, в другом — перепад концентрации (здесь мы видим, что явления, различные с точки зрения интегральной классификации, совпадают с точки зрения классификации локальной). Из совпадения этих подвижностей следует, что обе они не зависят от формы частицы (поскольку коионофорез не зависит от формы частицы). Таким образом, при очень высоких ζ электрофорез снова выходит на режим, когда поляризация ДС несущественна. Это последнее обстоятельство имеет важное значение для исследования электрофореза частиц ионита, поскольку для них в разбавленных растворах электролитов характерны очень высокие Rel, обусловленные высокой униполярной проводимостью фазы ионита. Поскольку электрофоретическая подвижность гранулы ионита не зависит от ее формы, возможно надежное количественное определение ее ζ-потенциала из опытов по микроэлектрофорезу, с той только разницей, что ζ из результатов измерений надо восстанавливать по формуле Смолуховского для коионофореза:

$$\zeta = -\frac{2RT}{F}\ln\left[2\exp\left(\frac{L_{12}2\pi\eta F}{\varepsilon RT}\right) - 1\right]. \quad (51)$$

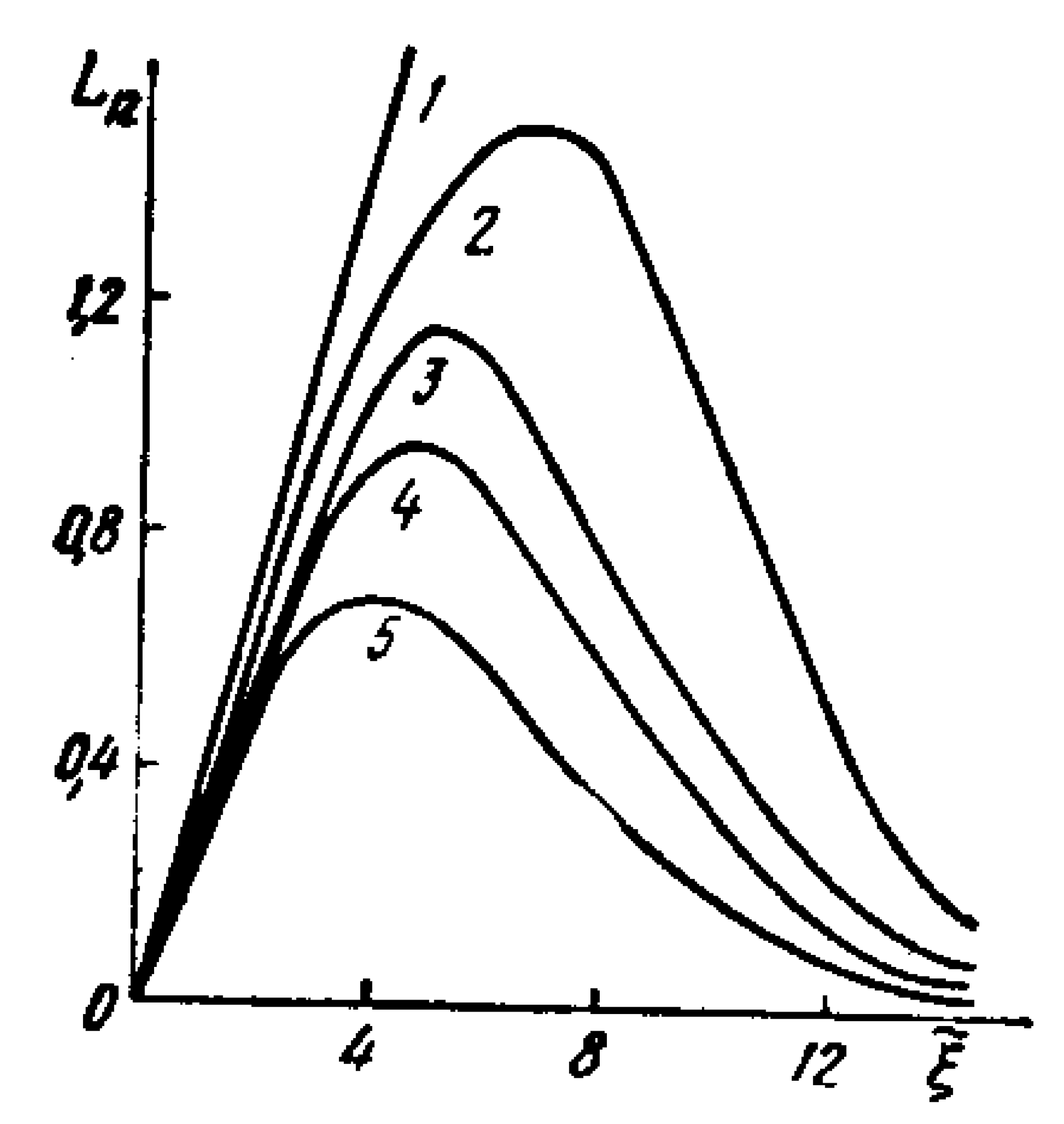


Рис. 4. Зависимость противоионофоретической подвижности от ζ-потенциала с учетом поляризации ДС $\varkappa a$:
1 — ∞; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 30; 5 — 20.

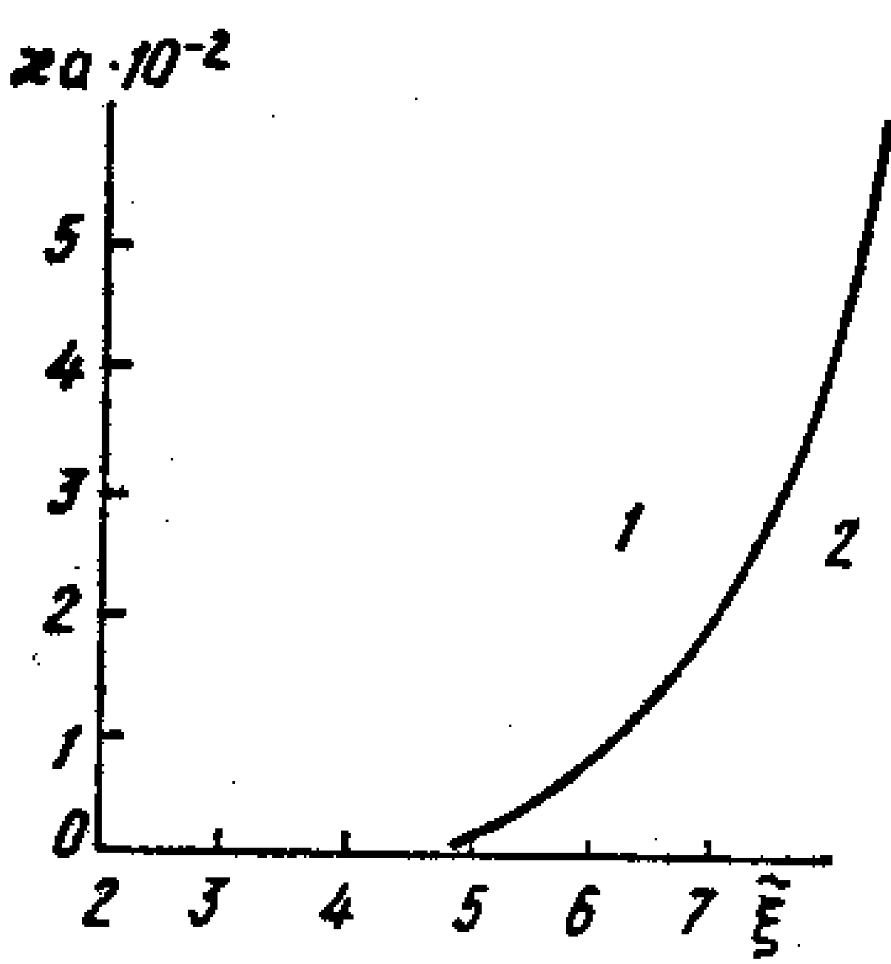


Рис. 5. Области слабой (1) и сильной поляризаций ДС (2), рассчитанные по влиянию поляризации на противоионофорез.

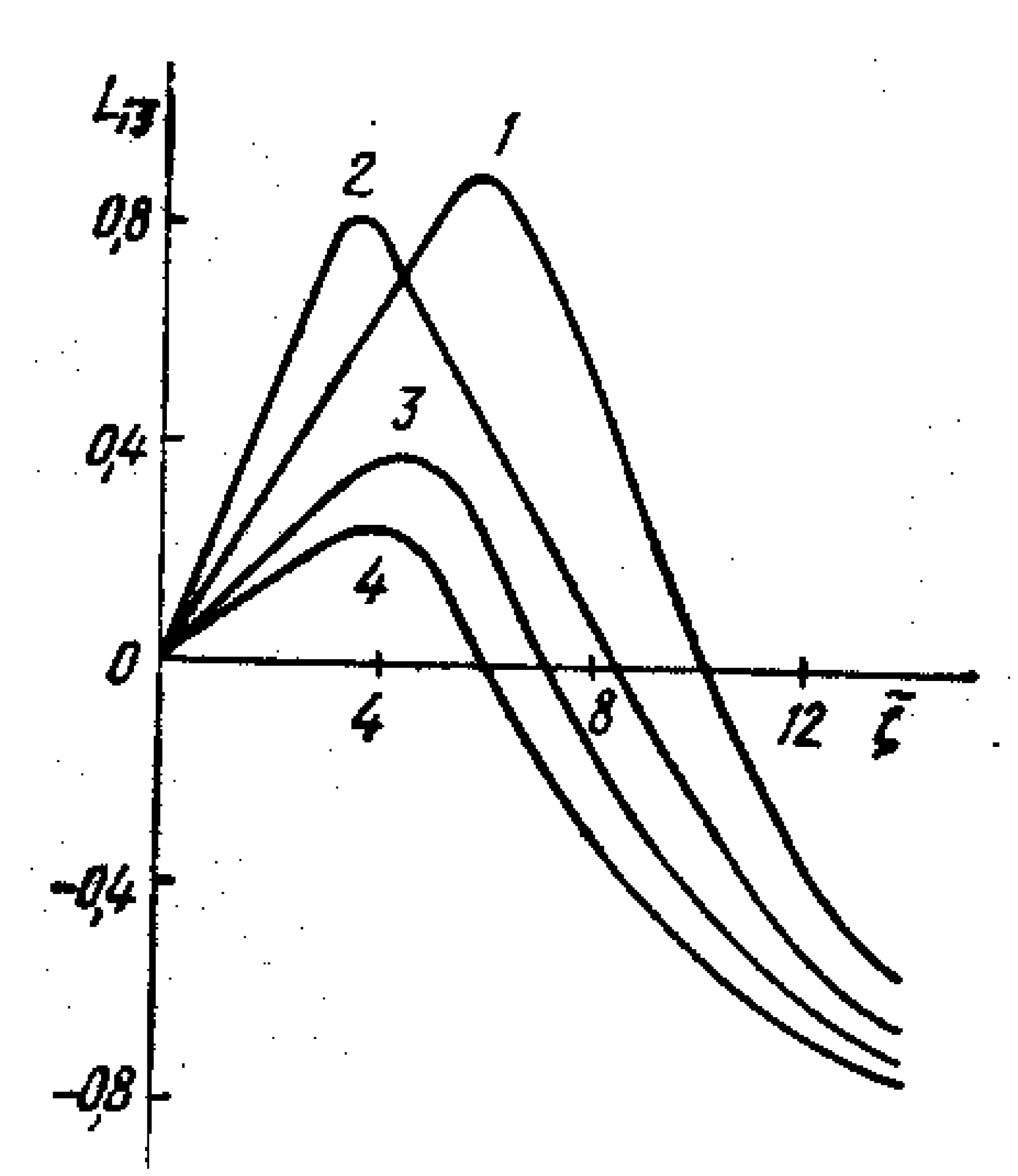


Рис. 6. Зависимость диффузиофоретической подвижности L_{13} от ζ-потенциала с учетом поляризации ДС $\varkappa a$:
1 — 100; 2 — 50; 3 — 30; 4 — 20.

Чтобы получить диффузиофоретическую подвижность, надо в соответствии с (13) сложить ко- и противоионофоретические подвижности, поскольку при малых ζ, когда поляризация ДС не играет роли, в диффузиофорезе доминирует противоионофорез, а при очень высоких ζ, когда поляризация ДС полностью подавляет противоионофорез, доминирует коионофорез, диффузиофоре-

тическая подвижность должна менять знак по мере роста ζ. Значение ζ-потенциала, при котором происходит эта перемена знака, зависит от $\varkappa a$: чем $\varkappa a$ больше, тем до больших ζ противоионофорез остается существенным и тем при больших ζ происходит изменение направления диффузиофореза (рис. 6). Если рассматривать диффузиофорез при дополнительном условии отсутствия электрического тока, поляризация ДС еще более обогащает картину явления. Если менее подвижны противоионы, возможна ситуация, когда диффузиофорез всегда направлен в сторону возрастания концентрации (рис. 7,*б*); если же менее подвижны коионы, возможна ситуация, когда диффузиофорез по мере роста ζ дважды меняет знак (рис. 7,*а*) — сначала вследствие роста противоионофореза с ростом ζ, потом из-за его убывания.

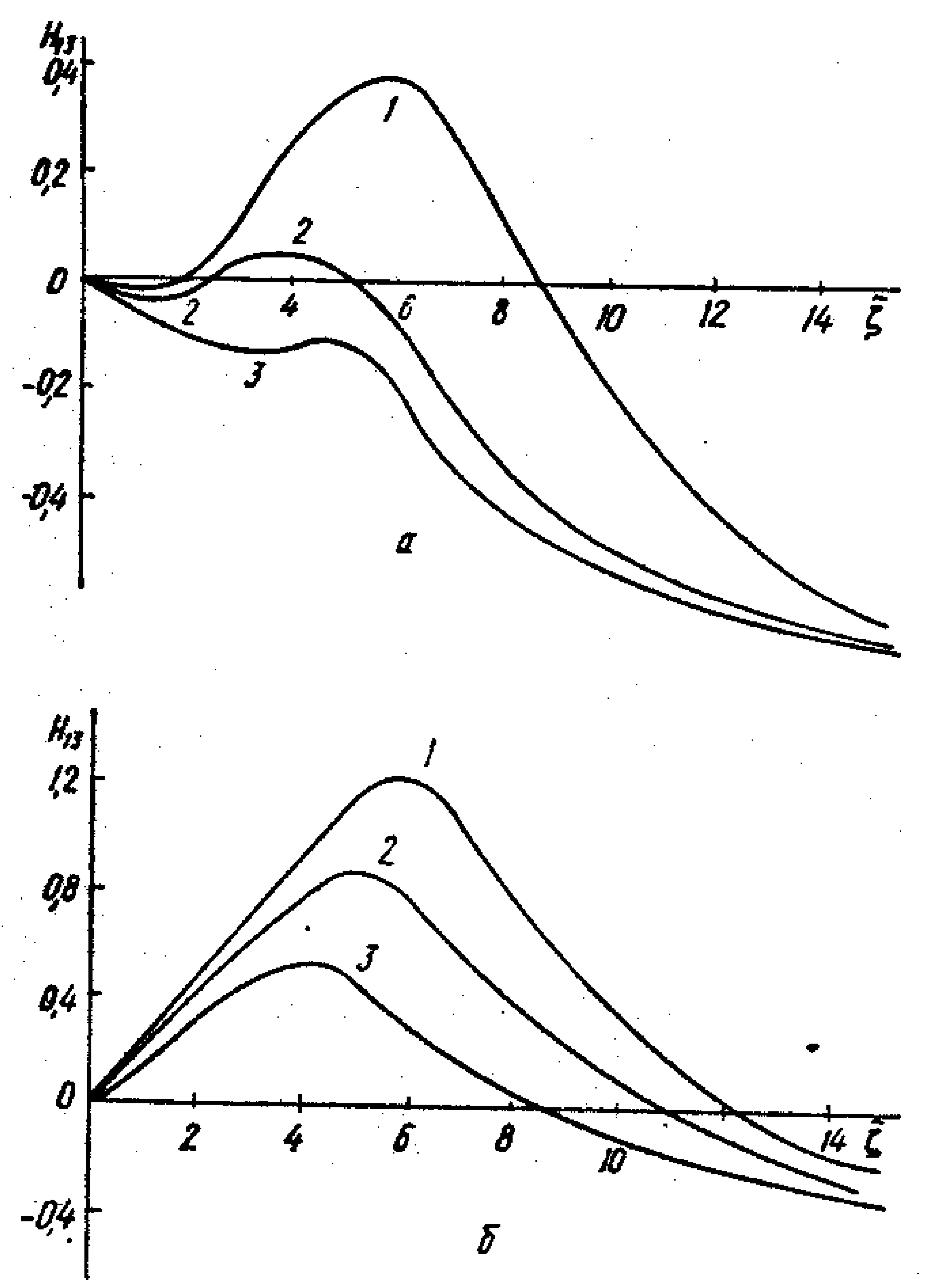


Рис. 7. Зависимость диффузиофоретической подвижности H_{13} от ζ-потенциала с учетом поляризации ДС:
а — подвижность противоионов больше ($D^{+}=1,5D^{-}$); *б* — подвижность коионов больше ($D^{-}=2D^{+}$); *1* — $\varkappa a=100$; *2* — $\varkappa a=50$; *3* — $\varkappa a=20$.

Итак, основные результаты, полученные при исследовании влияния поляризации тонкого ДС на ионофорез, состоят в следующем. Доказано, во-первых, что коионофорез не осложнен поляризацией ДС, во-вторых, что взаимное увлечение ионов конвективными потоками для тонкого ДС несущественно. Тем самым доказано высказанное ранее предположение о том, что движение частицы под действием произвольной комбинации градиентов химических потенциалов равняется сумме движений под действием каждого градиента в отдельности. Последний результат особенно важен для рассмотрения электрокинетических явлений в многоионных растворах, в ситуациях, когда имеются химические реакции между присутствующими в системе ионами (в простейшем случае — ионные равновесия), и в других случаях.

Предложенная в данной работе трактовка электрокинетических явлений приводит к двум группам результатов. Первая из них относится к теории электрокинетических явлений; здесь представление об ионофорезе позволило упростить качественное объяснение ряда закономерностей и указать пути построения теории таких явлений, которые ранее из-за громоздкости вычислений не рассматривались (например, смеси электролитов). Вторая группа результатов относится к ионофорезу как к экспериментальному факту, реальность которого еще необходимо доказать. После доказательства такой реальности можно будет поставить вопрос о применении ионофореза для исследования строения двойного электрического слоя; поскольку коионофорез не зависит от геометрии, его экспериментальное наблюдение позволит количественно определять ζ-потенциал системы независимо от ее поверхностной проводимости.

Ионофоретический подход к теории электрокинетических явлений позволяет наглядно указать на тот факт, что форетическое движение обусловлено наличием у поверхности дисперсной частицы равновесных избытков концентраций растворенных веществ с диффузным строением адсорбционного слоя. Теория такого движения строится по единой схеме независимо от причин, порождающих эти избытки — будь то фиксированный заряд поверхности частицы, поле молекулярных сил или поле, обусловленное изменением структуры растворителя у поверхности. Развиваемая теория основана на том, что элементарными кинетическими единицами в растворе электролита являются ионы, а элементарными движениями — потоки ионов, электрический же ток,

например, есть определенное сочетание ионных потоков. Такое представление допускает далеко идущие аналогии («диффузионные силы», симметрия электрических и концентрационных явлений), но эти аналогии не исчерпывают всего многообразия процессов в дисперсных системах. В частности, симметрия электромиграционных и диффузионных потоков ионов не позволяет утверждать, что электрические и диффузионные явления во всех отношениях подобны. Причина такого различия состоит в том, что электрический ток инвариантен по отношению к преобразованию Галилея (т. е. одинаков во всех инерциальных системах отсчета), а диффузионные потоки неинвариантны (они различаются конвективным членом). Иными словами, если имеется произвольное множество ионных потоков, можно образовать из них некоторую линейную комбинацию, которая также будет потоком, но которая в отличие от других потоков будет одинакова в любой инерциальной системе отсчета. Тем самым электрический ток выделен среди прочих потоков. С этим же связан и дальнодействующий характер электрического поля в ионных системах: несмотря на то что все статические электрические поля в них экранируются и затухают на расстояниях порядка дебаевского радиуса, вихревое электрическое поле, способное производить работу и порождать неравновесные процессы, может проникать в ионную систему на любую глубину: поскольку оно порождает электрический ток, оно не экранируется.

Несмотря на то что представление о «диффузионных силах» как о причине ионофореза носит относительно формальный характер и ограничено случаем линейных стационарных явлений, нам представляется, что изучение ионофореза — как теоретическое, так и экспериментальное — будет способствовать прогрессу в электрокинетических исследованиях.

1. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез.— М. : Наука, 1976.— 326 с.
2. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика.— М. : Мир, 1974.— 304 с.
3. *Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А.* Диффузиофорез в растворах электролитов и его роль в механизме пленкообразования из каучуковых латексов методом ионного отложения.— Коллоид. журн., 1961, 23, № 1, с. 53—58.
4. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах.—Киев : Наук. думка, 1972.— 232 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Получено 23.02.84

УДК 550:84

Е. А. ПАШКОВА, Е. А. ДАНИЛОВА, Л. И. ЖУК

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА (ПАН) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Геохимия золота в морской воде до сих пор продолжает оставаться нерешенной проблемой. В первую очередь это связано с трудностью определения содержания золота даже такими высокочувствительными методами, как атомная абсорбция и нейтронная активация, вследствие низкой концентрации золота в растворе и высокой концентрации натрия, мешающего прямому определению. В литературе описано применение нейтронно-активационного анализа с предварительным концентрированием золота из морской воды на свежеосажденных гидроокиси железа [1], сульфиде свинца, обладающих в момент образования большой поверхностной активностью. Однако применение вышеперечисленных методов иногда ведет к загрязнению пробы вводимыми реагентами и не всегда удобно в экспедиционных условиях.

В настоящем сообщении изложены результаты определения содержания золота в морской воде при применении нового типа сорбента — модифицированного полиакрилонитрильного гель-волокна (ПАН).

Исследование свойств ПАН-волокна показало его высокую способность к сорбции из водных растворов ионов Cu, Ag, Au [2], Cd [3], что объясняется как ионообменными свойствами ПАН, так и значительной величиной активной по-